



ATTORNEY DOCKET NO.: Q67546
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

3

In re application of

Osamu NOZAWA

Appln. No.: 09/998,422

Group Art Unit: 1756

Confirmation No.: 5963

Examiner: Not yet assigned

Filed: December 3, 2001

For: LITHOGRAPHY MASK BLANK AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

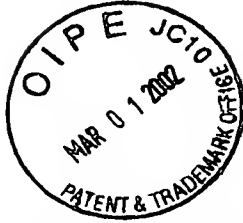
Alan J. Kasper
Registration No. 25,426

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japanese Patent Application No. 2000-367844
Japanese Patent Application No. 2001-329132

Date: March 1, 2002

RECEIVED
MAR 06 2002
TC 1700



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

#3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年12月1日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-367844

出 願 人
Applicant(s):

ホーヤ株式会社

RECEIVED
MAR 06 2002
TC 1700

2001年11月30日

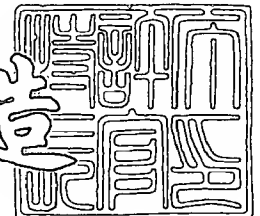
特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及

川

耕

造



出証番号 出証特2001-3105214

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00HYE039

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 1/08
H01L 21/027

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 野澤 順

【特許出願人】

 【識別番号】 000113263

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号

 【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

 【代表者】 鈴木 洋

【代理人】

 【識別番号】 100103676

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 藤村 康夫

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 056018

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9500007

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マスクブランク及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に少なくとも 1 層のレーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜を形成し、この光吸収膜を形成した透明基板に前記光吸収膜が吸収を有する波長のレーザ光を照射することにより、前記光吸収膜の内部応力を低減することを特徴とするマスクブランクの製造方法。

【請求項 2】 レーザ光の波長及び強度を調整することによって、薄膜の内部応力の低減を図るとともに、薄膜の光学特性の向上を図ることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のマスクブランクの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のマスクブランクが、透明基板上に所定強度の露光光を減衰させる光半透過膜を少なくとも 1 層有する位相シフト膜を形成したものであり、前記光吸収膜が前記光半透過膜であることを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 に記載のマスクブランクが、透明基板上に少なくとも 1 層の遮光膜を形成したものであり、前記光吸収膜が前記遮光膜であることを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 5】 光吸収膜を形成した透明基板の平坦度が 0.5 ミクロン以下となるようにレーザ光を照射することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法を用いて製造されたことを特徴とするマスクブランク。

【請求項 7】 請求項 6 記載のマスクブランクを用いて製造されたことを特徴とするマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置等の製造におけるリソグラフィー工程で用いられるフォトマスク等のリソグラフィーマスクを製造するためのマスクブランク等に関し、

特にKrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、及びF₂エキシマレーザに特に適したマスクブランク及びその製造方法等に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体回路等の微細化にともない、リソグラフィーに用いる露光光源の短波長化、露光装置のレンズの高NA化が進んでいるが、露光装置のレンズの高NA化と焦点深度の確保は相反する関係にある。

焦点深度を確保するため、フォトマスクに要求される平坦度はますます厳しくなっており、近年においては0.3から0.5μm以下が要求されている。

フォトマスクの平坦度は透明基板の曲げ強度や成膜前の基板の平坦度と回路パターン等を形成する膜の内部応力に依存しており、これらのうちで特に回路パターンを形成する膜の内部応力が大きな問題となってきた。

【0003】

平坦度は、露光に使用する面の平均面に対する最高点と最低点の差で定義され、光学干渉計を用いて基板の形状を測定することにより求められる。ここで、内部応力の大きさは下記数式(1)で表すことができる。

$$Eb^2/[6(\nu-1)rd] \quad (1)$$

数式(1)においてEは基板のヤング率、bは基板の厚さ、νは基板のポアソン比、rは基板の曲率半径の変化分、dは薄膜の厚さである。

【0004】

フォトマスクに要求される平坦度を満たすために、回路パターンを形成する膜における内部応力の大きさは、たとえば一辺の長さが6インチの正方形であり、厚みが0.25インチである合成石英基板を用い、回路パターンを形成する膜の厚みが70nmの場合には、 5×10^8 パスカル以下が適当である。

回路パターンを形成する膜の内部応力は、フォトマスクを作製するための膜付き基板であるフォトマスクブランクの製造段階で発生しており、フォトマスクの平坦度を良好にするためには、フォトマスクブランクの平坦度を良好にする必要がある。

【0005】

回路パターンを形成する膜の応力は、成膜段階で調整する方法と、成膜後に調整する方法がある。

膜の応力を成膜段階で調整する方法では、光学特性や薬液耐性等のフォトマスクブランクに必要な性能確保と応力の調整を両立させることが課題であり、特に内部応力が圧縮応力である場合には成膜条件による応力の調整が困難である場合が多い。

回路パターンを形成する膜の圧縮応力を低減する方法として、先に出願人は成膜後の熱処理を利用したマスクブランクの製造方法を出願している（特願 2 0 0 0 - 2 7 7 2 1 5 号）。

従来の熱処理方法としては、先に出願した熱処理炉を用いる方法の他、クリーンオープンを用いる方法、ホットプレートを用いる方法、ランプヒーターを用いる方法等がある。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の熱処理方法を用いてパターンを形成する膜の内部応力を低減するには、回路パターンを形成する膜が形成された透明基板を 4 0 0 ℃ 以上の高温にする必要があるため、加熱、冷却時間が長くなり、生産性が悪化するという問題があった。

また、内部応力の低減効果も要求されるフォトマスクの平坦度に対して不十分であった。

【 0 0 0 7 】

本発明は上述した背景の下になされたもので、応力改善に要する時間が格段に短く、かつ、内部応力の低減効果が大きいマスクブランクの製造方法等の提供を第一の目的とする。

特に、従来の熱処理方法では膜の内部応力が低減しにくい膜について、膜の内部応力を改善することができ、しかも従来の熱処理と比較して、膜の内部応力の改善量が非常に大きいマスクブランクの製造方法等の提供を目的とする。

さらに、薄膜の内部応力の低減を図るとともに、薄膜の光学特性の向上を図ることができるマスクブランクの製造方法等の提供を目的とする。

また、マスクブランク又はマスクの平坦度が0.5ミクロン以下であるマスクブランク又はマスクの提供を第二の目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は以下の構成を有する。

(構成1) 透明基板上に少なくとも1層のレーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜を形成し、この光吸収膜を形成した透明基板に前記光吸収膜が吸収を有する波長のレーザ光を照射することにより、前記光吸収膜の内部応力を低減することを特徴とするマスクブランクの製造方法。

【0009】

(構成2) レーザ光の波長及び強度を調整することによって、薄膜の内部応力の低減を図るとともに、薄膜の光学特性の向上を図ることを特徴とする構成1又は2記載のマスクブランクの製造方法。

【0010】

(構成3) 構成1又は2に記載のマスクブランクが、透明基板上に所定強度の露光光を減衰させる光半透過膜を少なくとも1層有する位相シフト膜を形成したものであり、前記光吸収膜が前記光半透過膜であることを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0011】

(構成4) 構成1又は2に記載のマスクブランクが、透明基板上に少なくとも1層の遮光膜を形成したものであり、前記光吸収膜が前記遮光膜であることを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【0012】

(構成5) 光吸収膜を形成した透明基板の平坦度が0.5ミクロン以下となるようにレーザ光を照射することを特徴とする構成1～4のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

【0013】

(構成6) 構成1～5のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法を用いて製造されたことを特徴とするマスクブランク。

【0 0 1 4】

(構成7) 構成6記載のマスクブランクを用いて製造されたことを特徴とするマスク。

【0 0 1 5】

【作用】

上記目的を達成するために、本発明においては、光吸収膜形成後の透明基板にレーザ光を照射している。

透明基板はレーザ光を透過し、光吸収膜はレーザ光を吸収するため、十分な強度をもつレーザ光を短時間照射すると、光吸収膜は効率的に加熱されるが、透明基板はほとんど加熱されない。

光吸収膜の厚みは透明基板と比較して十分に小さいため、レーザ光で加熱された光吸収膜は、レーザ光照射終了後に加熱されていない透明基板により速やかに冷却され、光吸収膜を形成した透明基板はほとんど温度が上昇しない。

上記の効果により、オープンやホットプレートのように光吸収膜を形成した透明基板全体を加熱する従来の熱処理と比較して、加熱、冷却時間を非常に短くすることができ、生産性が格段に向上する。

レーザ光を照射する方法では光吸収膜のみが選択的に加熱され、透明基板はレーザ照射による損傷を受けにくい。したがって、レーザ光の強度を十分に大きくすることができ、光吸収膜を含む回路パターンを形成する膜の圧縮応力を十分に小さくすることができる。また、従来の熱処理と比較して、圧縮応力の改善量が非常に大きい。

上記で説明したように、光吸収膜を形成した透明基板にレーザ光を照射することで、圧縮応力を有する光吸収膜を短時間で熱処理よりも大幅に引っ張り側へシフトさせることができ、要求されているフォトマスクの平坦度を短時間で容易に達成することが可能である。

【0 0 1 6】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては、透明基板上に少なくとも1層のレーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜を有していることが必要である。つまり、光吸収膜は多層とする

ことができる。また、レーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜と、レーザ光を吸収する性質を有しない薄膜とを重ねて形成した態様を含む。この場合、レーザ光を吸収する性質を有しない薄膜は、十分に薄いので、レーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜のレーザ照射による加熱を介して間接的に十分に加熱される。この場合、レーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜は、透明基板側又は多層膜の最上層側、あるいは多層膜におけるいずれかの中間層にあれば、レーザ光を吸収することが可能である。

レーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜としては、ハーフトーン型位相シフトマスクにおける光半透過膜、バイナリマスク又はレベンソン型位相シフトマスクにおける遮光膜が挙げられる。すなわち、レーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜は、露光光源がKrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、F₂エキシマレーザ等のレーザ光源である場合には、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおける光半透過性位相シフト膜、あるいは、フォトマスクブランクにおける遮光膜として、そのまま単独で機能する。光吸収膜が多層である場合や、光吸収膜とレーザ光を吸収する性質を有しない薄膜とを重ねて形成した態様の場合にあっては、これらの複数の膜がハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおける光半透過性位相シフト膜あるいはフォトマスクブランクにおける遮光膜、すなわち、回路パターン等を形成する膜として機能する。

位相シフトマスクブランクにおける光半透過膜として機能する光吸収膜としては、例えば、窒化もしくは酸化窒化した金属及びシリコン（金属はMo、Ti、V、Zr、Nb、Ta、Wなど）や、金属窒化物、金属等が挙げられる。この場合、光吸収膜は、レーザ照射による加熱を行う際のレーザ光を吸収する機能と、露光光源であるレーザ光をある程度透過させる機能とを有する。位相シフトマスクブランクにおけるレーザ光を吸収する性質を有しない薄膜としては、例えば、SiO₂、Si₃N₄、Al₂O₃、CuF₂、CrO_x、CrF_x等が挙げられる。

位相シフトマスクブランクに関しては、露光光源であるレーザ光源と同じ波長で、レーザ照射による加熱を行うことが好ましい。しかしながら、一般に、KrF、ArF、F₂エキシマレーザは高出力にした場合に光学系のダメージが大きいため、比較的露光光源波長に近いXeClレーザ等の波長（308nm）が現

実的な波長である。

フォトリソグラフィにおける遮光膜として機能する光吸収膜としては、例えば、シリコン、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Ta、W、Ru、Rh等が挙げられる。この場合、光吸収膜は、レーザ照射による加熱を行う際のレーザ光を吸収する機能と、露光光源であるレーザ光等を遮光する（レーザ光等に対する十分な光学濃度を有する）機能とを有する。フォトリソグラフィにおけるレーザ光を吸収する性質を有しない薄膜としては、例えば、 Si_3N_4 、 CrO_x 、 CrF_x 等が挙げられる。

フォトリソグラフィに関しては、露光光源であるレーザ光源と同じ波長で、レーザ照射による加熱を行うことが好ましいが、より高い波長で処理を行うことも可能である。

なお、本発明における光吸収膜としては、エッチングマスク層として用いるための薄膜や、エッチングストッパー層として用いるための薄膜、反射防止膜として用いるための薄膜、その他の目的で用いるための薄膜のうち、レーザ光を吸収する材料のものも該当する。

【0017】

本発明において、位相シフトマスクグラフィに関しては、位相シフトマスクとしての光学特性を満たす光半透過膜を形成した透明基板全体を加熱する従来の熱処理方法では光半透過膜の内部応力の低減効果が不充分である場合に、レーザ光を照射することによって、光半透過膜を形成した透明基板全体を加熱する従来の熱処理方法に比べ、光半透過膜の内部応力の低減を図ることができる。具体的には、従来の熱処理方法では光半透過膜の内部応力が低減しにくい光半透過膜の内部応力をゼロ又はゼロ付近にすることが実現できる。ここで、従来の熱処理方法では光半透過膜の内部応力が低減しにくい光半透過膜としては、例えば、窒化もしくは酸化窒化した金属及びシリコンや Si_3N_4 と金属窒化物を組み合わせた多層膜等が挙げられる。

本発明では、位相シフトマスクグラフィに関しては、レーザ光の波長及び強度を調整することによって、光半透過膜の内部応力の低減を図るとともに、位相シフトマスクとしての光学特性を満たす光半透過膜の光学特性の向上を図ることが

できる。ここで、光半透過膜の光学特性としては、例えば、露光光に対する所定の透過率及び位相角、検査光に対する所定の透過率、耐薬品性、レーザ照射耐性、等が挙げられる。レーザ光の波長に関しては、光半透過膜の膜材料により異なるので一概に言えないが、157～633 nmの範囲が好ましく、248～308 nmの範囲がより好ましい。レーザ光の強度に関しても、光半透過膜の膜材料により異なるので一概に言えないが、エネルギー密度が、 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲が好ましく、 $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲がより好ましい。

【0018】

本発明において、フォトリソグラフィに関する、フォトリソグラフィとしての光学特性を満たす遮光膜を形成した透明基板全体を加熱する従来の熱処理方法では遮光膜の内部応力の低減効果が不十分である場合に、レーザ光を照射することによって、遮光膜を形成した透明基板全体を加熱する従来の熱処理方法に比べ、遮光膜の内部応力の低減を図ることができる。具体的には、従来の熱処理方法では遮光膜の内部応力が低減しにくい遮光膜の内部応力をゼロ又はゼロ付近にすることが実現できる。ここで、従来の熱処理方法では遮光膜の内部応力が低減しにくい遮光膜としては、例えば、Ta、Si、Nb、Mo、W等が挙げられる。

本発明では、フォトリソグラフィに関しては、レーザ光の波長及び強度を調整することによって、遮光膜の内部応力の低減を図るとともに、フォトリソグラフィとしての光学特性を満たす遮光膜の光学特性の向上を図ることができる。ここで、遮光膜の光学特性としては、例えば、光学濃度、耐薬品性、レーザ照射耐性等が挙げられる。レーザ光の波長に関しては、遮光膜の膜材料により異なるので一概に言えないが、157～633 nmの範囲が好ましく、248～308 nmの範囲がより好ましい。レーザ光の強度に関しても、遮光膜の膜材料により異なるので一概に言えないが、エネルギー密度が、 $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲が好ましく、 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲がより好ましい。

【0019】

本発明では、光吸収膜が多層である場合、それぞれ最適のレーザ光波長及びレ

ーザ光強度で複数回レーザ照射処理を行うことができる。

【0020】

本発明では、位相シフトマスクブランクに関しては、レーザ光吸収膜を形成した透明基板のレーザ照射後の平坦度が0.5ミクロン以下であることが好ましく、0.4ミクロン以下、0.3ミクロン以下、0.2ミクロン以下、であることがさらに好ましい。

本発明では、フォトマスクブランクに関しては、レーザ光吸収膜を形成した透明基板のレーザ照射後の平坦度が0.5ミクロン以下であることが好ましく、0.4ミクロン以下、0.3ミクロン以下、0.2ミクロン以下、であることがさらに好ましい。

【0021】

上述した位相シフトマスク及びその製造方法において、透明基板は、使用する露光波長に対して透明な基板であれば特に制限されない。透明基板としては、例えば、石英基板、蛍石、その他各種ガラス基板（例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス等）の材料からなる硬質基板などが挙げられる。

【0022】

また、ブランク上に形成された膜のパターン形成処理（パターンニング、マスク加工処理）は、一連の周知のリソグラフィ（フォト、電子線）工程（レジスト塗布、露光、現像、エッチング、レジスト剥離、洗浄など）によって行うことができ、特に制限されない。

なお、パターン形成後に上述したレーザ照射処理を行うことも可能である。

【0023】

【実施例】

以下、本発明の実施例についてさらに詳細に説明する。

図1に示すようなDCマグネトロンスパッタリング装置を用いて、種々のフォトマスクブランクを作製した。このDCマグネトロンスパッタ装置は真空槽1を有しており、この真空槽1の内部にマグネトロンカソード2及び基板ホルダ3が配置されている。マグネトロンカソード2にはバックングプレート4に接着され

たスパッタリングターゲット5が装着されている。実施例では、バックングプレート4に無酸素鋼を用い、スパッタリングターゲット5とバックングプレート4の接着にはインジウムを用いている。バックングプレート4は水冷機構により直接または間接的に冷却されている。マグネトロンカソード2とバックングプレート4及びスパッタリングターゲット5は電氣的に結合されている。基板ホルダ3には透明基板6が装着されている。

真空槽1は排気口7を介して真空ポンプにより排気されている。真空槽内の雰囲気形成する膜の特性に影響しない真空度まで達した後、ガス導入口8からガスを導入し、DC電源9を用いてマグネトロンカソード2に負電圧を加え、スパッタリングを行う。DC電源9はアーク検出機能を持ち、スパッタリング中の放電状態を監視できる。真空槽1内部の圧力は圧力計10によって測定されている。

【0024】

実施例1では、スパッタリングターゲット5として、モリブデン(Mo)とシリコン(Si)との混合ターゲット(Mo:Si=8:92mol%)を用い、アルゴン(Ar)と窒素(N₂)との混合ガス雰囲気(Ar:N₂=10%:90%、圧力:1.5mTorr)中で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSiN)の薄膜(膜厚約672Å)を形成した。

実施例1で形成された薄膜は、ArFエキシマレーザの波長(193nm)において5.5%の透過率と180°の位相角を有しており、位相シフトマスクブランク用の光半透過膜として最適な光学特性を有している。

【0025】

上記のようにして光半透過膜を形成した透明基板について、図2に示すようなレーザアニール装置を用いてレーザ光照射を行った。

図2において、レーザ発振器11から発生したレーザ光12はラインビーム光学系13を経て、光半透過膜を形成した透明基板14上において長軸幅が150mm、短軸幅が0.550mmのラインビームに成形される。実施例1ではレーザ光12にXeClエキシマレーザを用いており、その波長は308nm、パル

ス周波数は 2 0 0 H z、光半透過膜を形成した透明基板 1 4 上において 1 パルスあたりのエネルギー密度は $3 0 0 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。

光半透過膜を形成した透明基板 1 4 はラインビーム短軸方向への送り機構を有するステージに固定されており、1 パルスのレーザ光照射ごとに、ラインビーム短軸幅より若干短い 0. 0 5 mm の長さで図 2 の 1 5 の方向に移動する。このようにレーザ光照射とステージ移動を繰り返すことで、図 2 の 1 6 の領域に透明基板の薄膜が形成された側の面からレーザ光が照射される。

このとき、光半透過膜を形成した透明基板上においてラインビーム照射のつながりが均一に処理されるように、ステージの移動距離とラインビーム短軸方向の形状を調整することが必要である。また、ラインビーム長軸方向に沿ったレーザビームのエネルギーの均一性及び各パルスのエネルギーが重要である。

【 0 0 2 6 】

実施例 1 で作製した光半透過膜は X e C l レーザの波長である 3 0 8 n m において吸収を有しており、X e C l レーザ光照射により加熱されている。一方、実施例 1 で透明基板として用いた合成石英は X e C l レーザの波長である 3 0 8 n m において吸収を有しないため、X e C l レーザ光照射により加熱されない。また、実施例 1 で用いた透明基板の厚みは 6. 3 5 mm であり、光半透過膜の膜厚より十分大きいいため、レーザ光照射処理後においても、光半透過膜を形成した透明基板の温度はほとんど上昇しなかった。したがって、レーザ光照射処理後の冷却は不要であった。

実施例 1 の透明基板（サイズ 6 インチ角）について光半透過膜形成前後の平坦度を測定したところ、光半透過膜形成後の平坦度変化は凸側に 0. 9 μm であり、光半透過膜は大きな圧縮応力を有していたが、X e C l レーザ光照射後の光半透過膜形成前の透明基板に対する平坦度変化は凸側に 0. 1 μm であり、光半透過膜の圧縮応力が緩和されていた。

実施例 1 に用いた透明基板の平坦度は光半透過膜形成前において、0. 2 μm の凸型形状であったので、光半透過膜を形成した透明基板のレーザ光照射後における平坦度は 0. 3 μm であった。

また、アンモニア過水（2 9 % N H ₃ : 3 0 % H ₂ O ₂ : H ₂ O = 1 : 2 : 1 0 体

積比、温度：25℃）中に120分間浸漬した前後に193nmにおける位相角を測定したところ、光半透過膜形成後において3.8°であった位相角変化量がXeClレーザ照射後は2.3°に減少していた。

さらに、ArFエキシマレーザを総照射エネルギー30kJ/cm²照射した前後に193nmにおける透過率変化を測定したところ、光半透過膜形成後において0.45%であった透過率変化量が、XeClレーザ光照射後は0.13%に減少していた。

このように、XeClレーザ光を照射した光半透過膜は内部応力が小さく、優れた耐久性を有していた。また、レーザ照射に要する時間は基板1枚当たり16秒、雰囲気置換、搬送にかかる時間を4分としても基板10枚当たり43分であり、スループットが格段に高かった。また、レーザ光照射後の光半透過膜のArFエキシマレーザに対する透過率は6%に向上していた。

参考のため、縦型炉に基板を10枚セットし、200℃及び400℃で、1～2時間熱処理を行った。その結果、光半透過膜形成前の透明基板に対する平坦度変化量は凸側にそれぞれ0.7μm、0.5μmであり内部応力の低減効果は上記実施例より低かった。また、耐薬品性の向上やレーザ照射耐性の向上は不十分であった。さらに、スループットが基板10枚当たり3～4時間と格段に低かった。

【0027】

実施例2

実施例2ではスパッタリングターゲットにシリコンを用い、アルゴンガス雰囲気（圧力1.5mTorr）中でのスパッタリングにより、透明基板上にSiの薄膜（膜厚700Å）を形成した。

実施例2で形成された薄膜は、ArFエキシマレーザの波長（193nm）において光学濃度（O.D.）が3以上であり、フォトマスクブランク用の遮光膜として最適な光学特性を有している。

上記のようにして遮光膜を形成した透明基板について、実施例1と同様の方法にてレーザ光照射を行った。このとき、遮光膜を形成した透明基板上において、レーザ光のエネルギー密度を200mJ/cm²に設定した。

実施例 2 の透明基板について遮光膜形成前後の平坦度を測定したところ、遮光膜形成後の平坦度変化は凸側に $0.6 \mu\text{m}$ であり、遮光膜は大きな圧縮応力を有していたが、XeCl レーザ光照射後の遮光膜形成前の透明基板に対する平坦度変化は凹側に $0.1 \mu\text{m}$ (凸側に $-0.1 \mu\text{m}$) であり、遮光膜の圧縮応力が緩和されていた。

実施例 2 に用いた透明基板の平坦度は光半透過膜形成前において、 $0.3 \mu\text{m}$ の凸型形状であったので、光半透過膜を形成した透明基板のレーザ光照射後における平坦度は $0.2 \mu\text{m}$ であった。

【0028】

実施例 3

実施例 3 ではスパッタリングターゲットにシリコンを用い、アルゴンと窒素との混合ガス雰囲気 ($\text{Ar} : \text{N}_2 = 10 : 90\%$ 、圧力 1.0 mTorr) 中で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたシリコンの薄膜 (膜厚 298 \AA) を形成した。続いてターゲットをタンタルに変更し、アルゴンと窒素との混合ガス雰囲気 ($\text{Ar} : \text{N}_2 = 10 : 90\%$ 、圧力 1.0 mTorr) 中で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたタンタルの薄膜 (膜厚 52 \AA) を形成した。続いてスパッタリングターゲットをシリコンに変更し、アルゴンと窒素との混合ガス雰囲気 ($\text{Ar} : \text{N}_2 = 10 : 90\%$ 、圧力 1.5 mTorr) 中で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたシリコンの薄膜 (膜厚 52 \AA) を形成した。続いてターゲットをタンタルに変更し、アルゴンと窒素との混合ガス雰囲気 ($\text{Ar} : \text{N}_2 = 10 : 90\%$ 、圧力 1.5 mTorr) 中で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたタンタルの薄膜 (膜厚 52 \AA) を形成した。実施例 3 の膜構成は米国特許 (USP 5, 939, 227) に準拠している。

実施例 3 で作製された 4 層薄膜は ArF エキシマレーザの波長 (193 nm) において 6% の透過率と 180° の位相角を有しており、位相シフトマスクブランク用の光半透過膜として最適な光学特性を有している。

【0029】

上記のようにして遮光膜を形成した透明基板について、実施例 1 と同様の方法

にてレーザ光照射を行った。このとき、遮光膜を形成した透明基板上において、レーザ光のエネルギー密度を 350 mJ/cm^2 に設定した。

実施例 3 の透明基板について遮光膜形成前後の平坦度を測定したところ、光半透過膜形成後の平坦度変化は凸側に $1.3 \mu\text{m}$ であり、遮光膜は非常に大きな圧縮応力を有していたが、XeCl レーザ光照射後の遮光膜形成前の透明基板に対する平坦度変化は凸側に $0.2 \mu\text{m}$ であり、遮光膜の圧縮応力が大きく緩和されていた。

実施例 3 に用いた透明基板の平坦度は光半透過膜形成前において、 $0.2 \mu\text{m}$ の凸型形状であったので、光半透過膜を形成した透明基板のレーザ光照射後における平坦度は $0.4 \mu\text{m}$ であった。また、レーザ光照射後の光半透過膜の ArF エキシマレーザに対する透過率は 6.6% に向上していた。

【0030】

なお、本発明の効果は上記の実施例に限らず、透明基板上に少なくとも 1 層の光吸収膜を有するマスクブランクの製造方法において有効であることは、効果の発生機構上明らかである。

また、照射するレーザの波長や強度は、光吸収膜の光学特性や必要とする応力改善量により適宜変化させることもできる。

【0031】

【発明の効果】

以上説明したように本発明のマスクブランクの製造方法によれば、応力改善に要する時間が格段に短く、かつ、内部応力の低減効果が大きい。

特に、従来の熱処理方法では膜の内部応力が低減しにくい膜について、膜の内部応力を改善することができ、しかも従来の熱処理と比較して、膜の内部応力の改善量が非常に大きい。

さらに、薄膜の内部応力の低減を図るとともに、薄膜の光学特性の向上を図ることができる。

また、本発明のマスクブランク又はマスクによれば、平坦度が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であるマスクブランク又はマスクを実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例で使用了DCマグネトロンスパッタリング装置の模式図である。

【図 2】

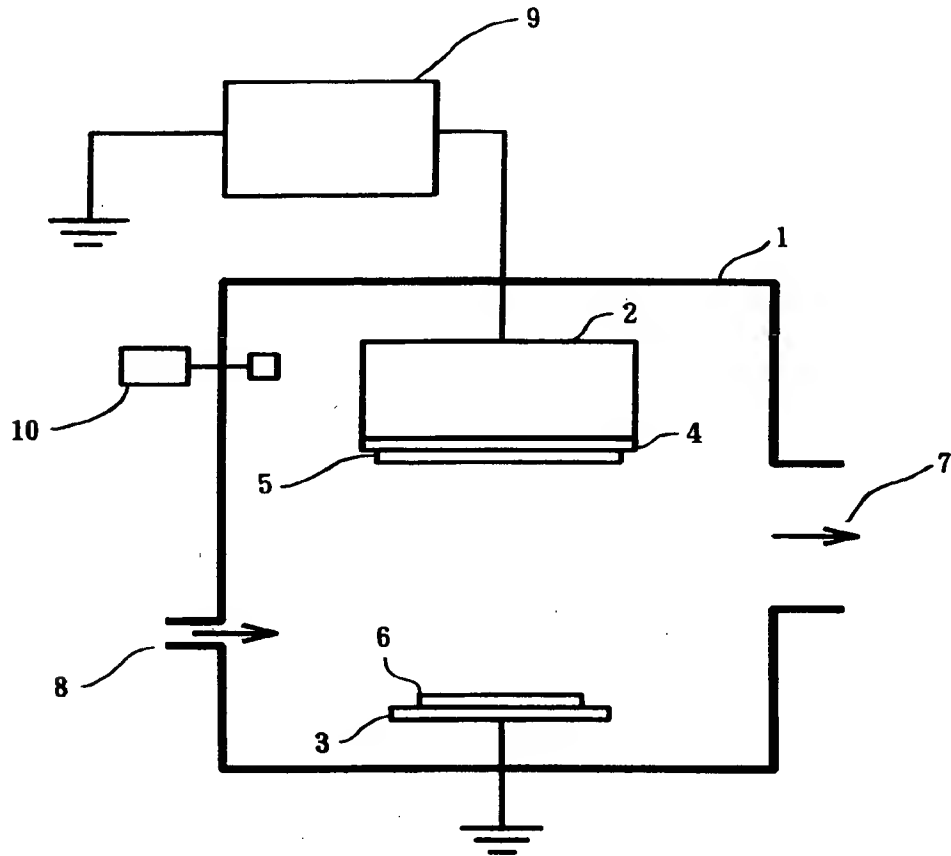
実施例で使用了レーザアニール装置の模式図である。

【符号の説明】

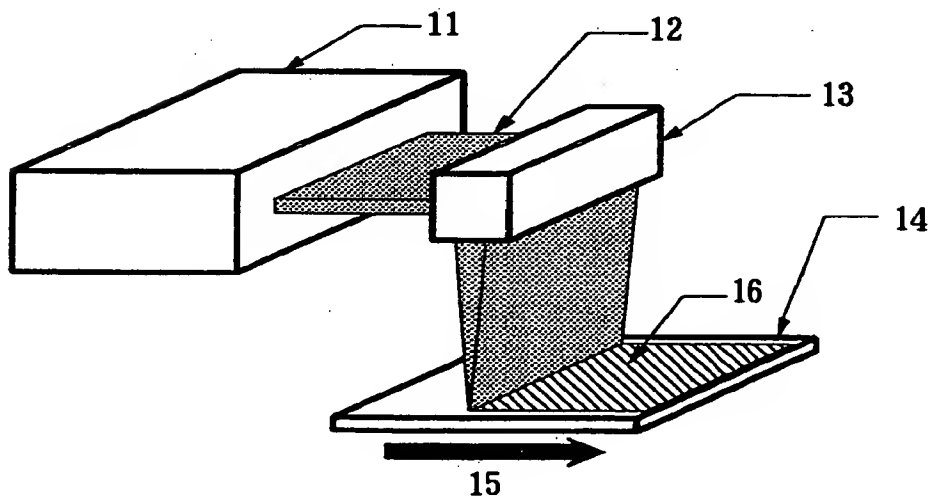
- 1 真空槽
- 2 マグネトロソカソード
- 3 基板ホルダ
- 4 バッキングプレート
- 5 スパッタリングターゲット
- 6 透明基板
- 6 a 透明基板を保持する部分
- 7 排気口
- 8 ガス導入口
- 9 DC電源
- 1 0 圧力計
- 1 1 レーザ発振器
- 1 2 レーザ光
- 1 3 ラインビーム光学系
- 1 4 透明基板
- 1 5 透明基板（ステージ）の移動方向
- 1 6 レーザ光が照射された領域

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の熱処理方法では膜の内部応力が低減しにくい膜について、膜の内部応力を改善することができ、しかも従来の熱処理と比較して、膜の内部応力の改善量が非常に大きいマスクブランクの製造方法等を提供する。

【解決手段】 マスクブランクの製造方法において、透明基板 1 4 上に少なくとも 1 層のレーザ光を吸収する性質を有する光吸収膜を形成し、この光吸収膜を形成した透明基板 1 4 に前記光吸収膜が吸収を有する波長のレーザ光 1 2 を照射することを特徴とする。

【選択図】 図 1

特2000-367844

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-367844
受付番号	50001555758
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年12月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年12月 1日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名	ホーヤ株式会社